

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-309303

(43)Date of publication of application : 23.10.2002

(51)Int.Cl.

B22F 1/02

B22F 1/00

B22F 3/10

(21)Application number : 2001-115500

(71)Applicant : HARIMA CHEM INC

(22)Date of filing : 13.04.2001

(72)Inventor : HATA NORIAKI
UEDA MASAYUKI
GOTO HIDEYUKI
MATSUBA YORISHIGE

(54) METAL PARTICLE COMPOSITION FOR MANUFACTURING ALLOY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal particle composition for manufacturing an alloy product capable of suppressing the formation of agglomerates of fine metal particles and the oxidation of the surface of the fine metal particles by using the fine metal particles, sintered or alloyed at a relatively low temperature even after storage over a long period and also giving the alloy with high reproducibility.

SOLUTION: As the fine metal particles of extremely small particle size of a raw material contained in the metal-particle composition, those to which a molecular layer for coating the surface of the fine metal particles is previously provided by the use of a compound which forms an intermolecular bond by a coordinate bond with respect to the metallic element are used. Further, the average particle size of the fine metal particles themselves is made to 1-100 nm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309303

(P 2 0 0 2 - 3 0 9 3 0 3 A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B22F 1/02		B22F 1/02	B 4K018
1/00		1/00	J
3/10		3/10	C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願2001-115500 (P 2001-115500)

(22) 出願日 平成13年4月13日 (2001. 4. 13)

(71) 出願人 000233860

ハリマ化成株式会社

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

(72) 発明者 畑 憲明

茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 上田 雅行

茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ

リマ化成株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合金形成用金属粒子組成物

(57) 【要約】

【課題】 合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物において、極めて粒子径の小さな金属微粒子を利用する際、金属微粒子の凝集体形成、ならびに、金属微粒子表面の自然酸化を抑制可能な形態とし、長期間にわたって保存した際にも、焼結・合金化処理を比較的に低温で実施でき、合金成形体を高い再現性で作製することを可能とした金属粒子組成物の提供。

【解決手段】 金属粒子組成物中に含有する、原材料の極めて粒子径の小さな金属微粒子を、その金属元素に対して、配位的な結合により分子間結合を形成する化合物を用いて、予め金属微粒子表面を被覆する分子層を設けたものを利用し、また、金属微粒子自体の平均粒子径は1～100nmの範囲に選択する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物であって、この金属粒子組成物中には、前記合金を構成する金属元素の二種以上について、その金属元素からなる金属微粒子が均一に混合されており、

前記金属微粒子は、それぞれの金属元素と配位的な結合が可能な孤立電子対を有する基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物一種以上によって、その表面が被覆されており、

前記表面を被覆する化合物を除いた際、各金属微粒子自体の平均粒子径は1~100nmの範囲に選択される微細な平均粒径の金属微粒子であり、

前記各金属微粒子を分散させ、飛散防止用の分散媒体として、沸点が300℃以下の有機媒体を含有してなることを特徴とする金属粒子組成物。

【請求項2】 前記合金は、それを構成する複数種の金属元素に、

マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、銀、インジウム、錫、アンチモン、金、鉛のうちから選択される二種以上の金属元素を含み、粒子組成物中に含有される、微細な平均粒径の前記金属微粒子は、それぞれ、前記選択された二種以上の金属元素のいずれかからなる金属微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の金属粒子組成物。

【請求項3】 微細な平均粒径の金属微粒子は、その平均粒径が2~10nmの範囲に選択されていることを特徴とする請求項1に記載の金属粒子組成物。

【請求項4】 前記合金は、合金を構成する複数種の金属元素に加えて、微量成分として、非金属元素一種以上を含有し、

粒子組成物は、前記非金属元素成分用の構成要素として、その非金属元素を主成分とする粒子を含有することを特徴とする請求項1に記載の金属粒子組成物。

【請求項5】 前記合金中には、炭素あるいはケイ素が、微量成分の非金属元素の一つとして含有され、粒子組成物は、かかる炭素またはケイ素を主成分とする粒子として、平均粒径が100nmを超えない炭素微粉末あるいはケイ素微粉末を含有することを特徴とする請求項4に記載の金属粒子組成物。

【請求項6】 二種以上の金属元素から構成される合金成形体を形成する方法であって、請求項1~5のいずれかに記載される金属粒子組成物を原材料に用い、

前記金属粒子組成物に、必要に応じて、付加的な材料を添加混合してなる混合物を調製する工程、

前記混合物を加圧成形により、成形体を形成する工程、得られる成形体を加熱処理して、前記混合物中に含有される金属粒子相互の焼結合金化を行う工程を有すること

を特徴とする合金成形体の形成方法。

【請求項7】 前記焼結合金化の工程において、加熱処理温度は、前記金属粒子組成物中に含まれる分散媒体の有機媒体の沸点以上に選択することを特徴とする請求項6に記載の合金成形体の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物ならびにそれを用いる合金成形体の形成方法に関し、より具体的には、金属粒子組成物を加圧成形し、低温で加熱処理して、焼結合金化を行い合金成形体を形成する際に利用可能な金属粒子組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】種々の外形形状の合金成形体を作製する際、粉末冶金法を利用して、予め成形した金属粉末を焼結して、所望の合金とする手法が従来より利用されている。この手法は、例えば、合金成形体の内部に緻密な細孔構造を設け、含油軸受剤に利用する、あるいは、セラミック性の微細粒子を合金中に均一に分散させた合金成形体を作製するなど、通常の合金熔湯を利用して形成が困難な、多くの分野に利用されている。

【0003】粉末冶金法を利用する合金形成法には、合金を構成する金属元素複数種について、各金属元素の純金属粉末を原料とし、この純金属粉末を所望の組成比率で混合した上で、焼結を施して、相互の合金化・結合を行うブレミックス法（要素粉末法）、逆に、予め合金化して、所望の組成比率を有する合金粉末を調製し、この組成の等しい合金粉末に焼結を施して、相互の結合を行うブレアロイ法（合金粉末法）がある。加えて、原料として、部分的に合金化された粉末あるいは合金粉末と、純金属粉末とを組み合わせ、混合体としたものを利用する母合金粉末法（部分拡散法）も利用されている。

【0004】ブレミックス法は、原料の金属粉末には、純金属粉末を用いるので、ブレアロイ法や母合金粉末法のように、目的とする合金組成に応じて、予め合金化した合金粉末を用意する必要がない点、大量の生産を行わない場合にも、不要なコスト的な負担を伴わずに適用できるメリットを有している。具体的には、原料粉末に、通常、市販されている純金属粉末を利用することで、種々の類似する組成の合金形成が可能となる。

【0005】一方、ブレアロイ法あるいは母合金粉末法では、別途、予め合金化して、所望の組成比率を有する合金粉末を調製する必要がある。この合金粉末の調製方法としては、噴霧合金法や機械的合金法が多く利用されている。噴霧合金法は、所望の組成を有する合金熔湯を、高圧の液体またはガスを媒体として、噴霧し、粉末化する方法である。用いる合金熔湯の組成に応じて、幅広い組成範囲にわたって、目的組成の合金粉末を調製する手段として、幅広い系に使用されている。また、機械

的合金法は、アトライタまたはボールミルなどの装置を用いて、複数種の純金属粉末を出発原料として、粉末の冷間圧接と破碎とを繰り返し、徐々に全体組成の均一化・合金化を行う方法である。そのため、有効に利用できる組成範囲は限られ、特定の系に特化した際に効率的な利用が可能となる。

【0006】また、上述する従来のプレミックス法、ならびに母合金粉末法においては、原料とする純金属粉末は、例えば、粉砕法、電解法、還元法等で作製される平均粒径0.5~20 μ mの金属粉末を使用しており、均一な合金化を達成するには、金属粉末間相互で十分な相互拡散を行うため、一般に、比較的に高温での加熱焼結が必要となる。用いる純金属粉末の粒径が小さくなるとともに、十分な相互拡散が完了するまでの時間は短縮されるものの、前記の平均粒径範囲においては、加熱焼結を行う温度の大きな低減を行うことは困難であった。

【0007】ところが、平均粒径が100nm程度、あるいは、それ以下の極めて粒子径の小さな金属微粒子になると、加熱温度をバルク金属における粒子間の焼結が起こる温度より格段に低減しても、十分な焼結が可能となることが判明している。具体的には、金属の超微粒子においては、十分にその粒子径を小さくすると、金属原子の表面拡散はバルク金属の熱運動に対して無視し得ないほど大きくなる結果、この表面拡散に起因して、粒子相互の界面の延伸がなされ、例えば、バルク金属単体の焼結に必要な温度上昇量の約1/3の温度上昇を行うことでも、焼結が速やかに進行することを利用している。

【0008】加えて、極めて粒子径の小さな金属微粒子、少なくとも、平均粒子径が100nm以下である金属微粒子の製造方法の一つとして、特開平3-34211号公報には、ガス中蒸発法を用いて調製される10nm以下の金属微粒子をコロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。また、特開平11-31958号公報などには、還元剤にアミン化合物を用いる還元析出法を利用して、平均粒子径が数nm~数10nm程度の金属微粒子をコロイド状に分散したものとその製造方法が開示されている。なお、湿式手段を利用する、特開平11-31958号公報などに開示される平均粒子径数nm~数10nm程度の金属微粒子は、その調製に利用される還元剤のアミン化合物の余剰分とともに、水と混和しない有機溶媒中にコロイド状に分散したものと

なっている。

【0009】なお、平均粒子径10nm以下の超微粒子相互の焼結が進むと、その表面拡散が速いことに伴い、粒成長という現象を生じる。この粒成長とは、接触した複数の微粒子がその界面を融合し、相互に相手を取り込むことによって、一つの大きな粒子に成長する現象をいう。その際、複数の微粒子全体として、表面積の減少が進み、複数の微粒子で形成されていた複合体外縁内に含まれる、複数微粒子間に存在していた隙間が除かれ、結

果的に、その複合体の見掛けの体積が小さくなる「体積収縮」が起こる。

【0010】一般に、超微粒子に対する焼結処理では、その平均粒子径が小さくなるほど、表面積の減少や「体積収縮」における変化率は相対的に大きくなるものの、焼結に先立ち、予め加圧成形を施すことで、外形寸法精度の変移・低下を実質的に問題としない範囲に抑制することが可能である。加えて、元来、超微粒子は加圧成形する間に、最も充填密度が高くなる配置とすることがなされ、「体積収縮」の影響を僅かなものとする。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】このように、プレミックス法、あるいは、母合金粉末法を利用する合金成形体の形成に、平均粒径が100nm程度、あるいは、それ以下の極めて粒子径の小さな金属微粒子を利用すると、その焼結処理温度を、従来利用されていた平均粒径0.5~20 μ mの金属粉末を使用する際に比較して、格段に低減することが可能となり、その利用範囲は大幅に拡大する。しかしながら、平均粒径が100nm以下の極めて粒子径の小さな金属微粒子は、相互にその表面を接するのみで、凝集体を形成し易いものである。従って、複数種の純金属の微粒子を均一に混合して、組成の均一化を図る上で、前記凝集体形成が生じると、局所的に均一な混合がなされたものになってしまう。また、金属微粒子自体であれば、加圧して成形する際、例えば、外型の内壁面など、目的の外形形状に沿って容易に再配列がなされるが、一部に凝集体を含むと、その再配列を阻害する要因ともなる。また、かかる金属微粒子の凝集体は、往々にして、嵩密度が低い状態であり、加圧成形を行う際に、その圧縮性を低下させる要因ともなる。具体的には、加圧成形を行うことにより、圧縮成形体とすることで、上述する「体積収縮」の影響を排除することが可能となるが、金属微粒子の凝集体密度が増すにつれ、この「体積収縮」の影響を排除する効果が急速に失われることとなる。

【0012】また、極めて粒子径の小さな金属微粒子では、その表面における金属原子の移動が活発化するとともに、反応性の面でも、同じ金属からなる金属塊と比較して、格段に高い反応活性を示す。そのため、表面が直接、酸素に曝されることによる自然酸化も、より簡単に進行してしまう。仮に、その表面に自然酸化皮膜が形成されると、十分にその粒子径を小さくすると、金属原子の表面拡散はバルク金属の熱運動に対して無視し得ないほど大きくなるという利点が失われる。加えて、焼結により金属微粒子相互の結合を達成する際、表面の自然酸化皮膜を排除を行う必要が生じ、焼結温度は、平均粒径0.5~20 μ mの金属粉末相互の焼結を行う際と同程度まで高くしなければならなくなる。

【0013】粉末冶金法を利用する合金形成を行う際、例えば、プレミックス法、あるいは、母合金粉末法を利

用して、合金成形体を作製する上で、原料に用いる金属粒子として、極めて粒子径の小さな金属微粒子を使用すると、焼結・合金化処理温度を、従来利用されていた平均粒径0.5~20 μ mの金属粉末を使用する際に比較して、格段に低下することが可能となるものの、上述する金属微粒子相互が凝集した凝集体形成、ならびに、金属微粒子表面の自然酸化は、この利点を大幅に減じてしまう要因となっている。従って、この二つの要因を取り除き、極めて粒子径の小さな金属微粒子を使用して、その焼結・合金化処理温度の低減効果を高い再現性で得られる手段の提案が望まれる。

【0014】本発明は上記の課題を解決するもので、本発明の目的は、二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物として、その金属粒子組成物中に、原材料となる、極めて粒子径の小さな金属微粒子を含有させる際、金属微粒子相互が凝集した凝集体形成、ならびに、金属微粒子表面の自然酸化を抑制可能な形態とし、例えば、長期間にわたって保存した際にも、焼結・合金化処理を比較的低温で実施でき、また、合金成形体を高い再現性で作製することを可能とした新規な構成の金属粒子組成物を提供することにある。より具体的には、本発明の目的は、粉末冶金法を利用する合金形成法、特に、プレミックス法、あるいは、母合金粉末法を利用して、合金成形体を作製する上で、原料に用いる金属粒子として、極めて粒子径の小さな金属微粒子二種以上を含有し、予め、混和して均一な組成物とした金属粒子組成物において、含有する金属微粒子に対して、凝集体形成、ならびに、金属微粒子表面の自然酸化を抑制する処置を施し、長期間にわたって保存した際にも、調製当初の状態を保持でき、その後、合金成形体を作製する際には、極めて粒子径の小さな金属微粒子自体の特長である、焼結・合金化処理を比較的低温で実施できる利点が高い再現性で発揮される金属粒子組成物を提供することにある。加えて、本発明は、かかる金属粒子組成物を利用して、合金成形体を作製する方法の提供をも、その目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく、鋭意研究を進めた結果、極めて粒子径の小さな金属微粒子相互の凝集による凝集体形成は、極めて粒子径の小さな金属微粒子では、その表面における金属原子の移動が活発化していることに伴い、室温近傍でも、金属微粒子相互がその金属表面を接触させ、僅かに加圧するのみで、両者の融着が進行する結果であることを見出した。さらに、検討を進め、金属微粒子表面を被覆する分子層を設け、その金属表面が直接接触することを防止すると、凝集体形成が効果的に抑制できることを見出した。加えて、表面を被覆する分子層を設けると、金属微粒子表面上、反応性がより高い部位に選択的に前記被覆分子が位置し、結果的に、その後、室温程度の温

度では、酸素などの反応種に被覆する分子層を設けた表面を曝した際にも、最早、自然酸化膜形成などの反応の進行は実質的に起こらないことも見出した。

【0016】前記の知見に加えて、金属微粒子表面を被覆する分子層を、その金属元素と配位的な結合が可能な孤立電子対を有する基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物を利用して構成することが可能であり、一方、この種の金属元素に対して、配位的な結合により分子間結合を形成する化合物分子は、温度を上昇させると、次第に離脱して行き、比較的低温であっても、金属微粒子相互の焼結・合金化処理を実施する温度に至るまでには、表面を被覆する分子層は全て離脱させることが可能となることを確認した。本発明者らは、これら一連の知見に基づき、二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物として、原材料となる、極めて粒子径の小さな金属微粒子を含有させる際、前記する金属元素に対して、配位的な結合により分子間結合を形成する化合物を用いて、予め金属微粒子表面を被覆する分子層を設けたものを利用し、また、これら金属微粒子自体の平均粒子径は1~100nmの範囲に選択される微細な平均粒径の金属微粒子を選択し、実用上、金属粒子組成物を保存可能な性状とするため、各金属微粒子を分散させ、飛散防止用の分散媒体として、沸点が300℃以下、好ましくは250℃以下の有機媒体を含有している金属粒子組成物とすると、凝集体形成、自然酸化をともに回避でき、また長期間にわたり、調製当初の品質を維持可能となることを確認して、本発明を完成するに至った。

【0017】すなわち、本発明の合金形成用金属粒子組成物は、二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物であって、この金属粒子組成物中には、前記合金を構成する金属元素の二種以上について、その金属元素からなる金属微粒子が均一に混合されており、前記金属微粒子は、それぞれの金属元素と配位的な結合が可能な孤立電子対を有する基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物一種以上によって、その表面が被覆されており、前記表面を被覆する化合物を除いた際、各金属微粒子自体の平均粒子径は1~100nmの範囲に選択される微細な平均粒径の金属微粒子であり、前記各金属微粒子を分散させ、飛散防止用の分散媒体として、沸点が300℃以下の有機媒体を含有してなることを特徴とする金属粒子組成物である。好ましくは、沸点が250℃以下の有機媒体を含有してなることを特徴とする金属粒子組成物とする。

【0018】本発明の金属粒子組成物では、例えば、前記合金は、それを構成する複数種の金属元素に、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、銀、インジウム、錫、アンチモン、金、鉛のう

ちから選択される二種以上の金属元素を含み、粒子組成物中に含有される、微細な平均粒径の前記金属微粒子は、それぞれ、前記選択された二種以上の金属元素のいずれかからなる金属微粒子であることを特徴とする金属粒子組成物とすることができる。

【0019】本発明の金属粒子組成物では、含有される微細な平均粒径の金属微粒子は、その平均粒径が2~10nmの範囲に選択されていることがより好ましい。

【0020】また、本発明の金属粒子組成物では、例えば、前記合金は、合金を構成する複数種の金属元素に加えて、微量成分として、非金属元素一種以上を含有し、粒子組成物は、前記非金属元素成分用の構成要素として、その非金属元素を主成分とする粒子を含有することを特徴とする金属粒子組成物とすることもできる。より具体的な例として、前記合金中には、炭素あるいはケイ素が、微量成分の非金属元素の一つとして含有され、粒子組成物は、かかる炭素またはケイ素を主成分とする粒子として、平均粒径が100nmを超えない炭素微粉末あるいはケイ素微粉末を含有することを特徴とする金属粒子組成物とすることもできる。

【0021】さらには、本発明の金属粒子組成物においては、例えば、得られる前記合金の成形体の機械的強度、物理的性質の向上を図る目的で、前記合金の成形体における構成要素となる非金属材料として、金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物、金属硫化物、ならびに金属塩からなる群から選択されるセラミック材料微粒子一種以上をさらに含有させることも可能である。その際、前記セラミック材料は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、インジウム、錫、アンチモン、テルル、鉛、ビスマスからなる金属元素の群から選択される金属の、金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物、金属硫化物、ならびに金属塩から選択することができる。通常、前記金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物、金属硫化物、ならびに金属塩のうち、水溶解性を示さないものを選択して用いることが好ましい。

【0022】加えて、本発明は、かかる金属粒子組成物を利用して、合金成形体を作製する方法をも提供し、すなわち、本発明の合金成形体の形成方法は、二種以上の金属元素から構成される合金成形体を形成する方法であって、上にその構成を記載する本発明の金属粒子組成物のいずれかを原材料に用い、前記金属粒子組成物に、必要に応じて、付加的な材料を添加混合してなる混合物を調製する工程、前記混合物を加圧成形により、成形体を形成する工程、得られる成形体を加熱処理して、前記混合物中に含有される金属粒子相互の焼結合金化を行う工程を有することを特徴とする合金成形体の形成方法である。

【0023】本発明の合金成形体の形成方法では、前記焼結合金化の工程において、加熱処理温度は、前記金属粒子組成物中に含まれる分散媒体の有機媒体の沸点以上に選択することが好ましい。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の合金形成用金属粒子組成物とその調製方法、ならびに、かかる金属粒子組成物を用いる合金成形体の形成方法をより詳細に説明する。

【0025】本発明の合金形成用金属粒子組成物は、粉末冶金法を利用する合金形成法、特に、プレミックス法、あるいは、母合金粉末法を利用して、二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成を行う際に用いるものであり、目的の合金組成に応じて、この合金を構成する金属元素の二種以上について、その金属元素からなる金属微粒子が均一に混合された組成物とする。前記の金属元素の二種以上について、それぞれの金属元素からなる金属微粒子を、目標とする組成比に応じて、含有比率で含有するものとする。その際、この金属微粒子自体の平均粒子径は1~100nmの範囲にそれぞれ選択される微細な平均粒径の金属微粒子を利用する。好ましくは、平均粒子径を2~10nmの範囲に選択する。このように、極めて微細な金属微粒子は、乾燥粉体の形態では、飛散する、あるいは、雰囲気中の水分を吸着する懸念があり、予めかかる金属に対する反応性を示さない液体媒体中に浸した状態の原料を用いる。なお、この液体媒体中に浸した状態の微細な金属微粒子が互いに接触し、接触界面における融着を生じて、集塊を形成することを防止する目的で、金属微粒子の表面を密に被覆する分子層を設けることにより、金属微粒子がコロイド状に液体媒体中に分散した状態となっているものを利用する。

【0026】一方、利用される微細な平均粒径の金属微粒子は、その表面は、それぞれの金属元素と配位的な結合が可能な孤立電子対を有する基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物一種以上によって、緻密に被覆されたものとする。この表面の被覆に利用される化合物は、金属元素と配位的な結合を形成する際、窒素、酸素、イオウ原子上に孤立電子対を有する基を利用するもので、例えば、窒素原子を含む基として、アミノ基が挙げられる。また、イオウ原子を含む基としては、スルファニル基(-SH)、スルフィド型のスルファンジイル基(-S-)が挙げられる。また、酸素原子を含む基としては、ヒドロキシ基、エーテル型のオキシ基(-O-)が挙げられる。

【0027】利用可能なアミノ基を有する化合物の代表として、アルキルアミンを挙げることができる。なお、かかるアルキルアミンは、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点

が60℃以上の範囲、好ましくは、100℃以上の範囲となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から離脱することが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常は、250℃を超えない範囲となるものが好ましい。例えば、アルキルアミンとして、そのアルキル基は、C4～C20が用いられ、さらに好ましくはC8～C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にアミノ基を有するものが用いられる。例えば、前記C8～C18の範囲のアルキルアミンは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、かかる配位的な結合を形成する上では、第一級アミン型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級アミン型、ならびに、第三級アミン型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジアミン型、1, 3-ジアミン型など、近接する二以上のアミノ基が結合に関与する化合物も利用可能である。

【0028】また、利用可能なスルファニル基(—S H)を有する化合物の代表として、アルカンチオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンチオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、好ましくは、100℃以上の範囲となるものが好ましい。ただし、焼結・合金化を行う際には、速やかに、表面から離脱することが必要であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常は、250℃を超えない範囲となるものが好ましい。例えば、アルカンチオールとして、そのアルキル基は、C4～C20が用いられ、さらに好ましくはC8～C18の範囲に選択され、アルキル鎖の末端にスルファニル基(—S H)を有するものが用いられる。例えば、前記C8～C18の範囲のアルカンチオールは、熱的な安定性もあり、また、その蒸気圧もさほど高くなく、室温等で保管する際、含有率を所望の範囲に維持・制御することが容易であるなど、ハンドリング性の面から好適に用いられる。一般に、第一級チオール型のものがより高い結合能を示し好ましいが、第二級チオール型、ならびに、第三級チオール型の化合物も利用可能である。また、1, 2-ジチオール型などの、二以上のスルファニル基(—S H)が結合に関与するものも、利用可能である。

【0029】また、利用可能なヒドロキシ基を有する化合物の代表として、アルカンジオールを挙げることができる。なお、かかるアルカンジオールも、金属元素と配位的な結合を形成した状態で、通常の保管環境、具体的には、40℃に達しない範囲では、脱離しないものが好適であり、沸点が60℃以上の範囲、好ましくは、100℃以上の範囲となるものが好ましい。ただし、焼結・

合金化を行う際には、速やかに、表面から離脱することが可能であることが必要であり、少なくとも、沸点が300℃を超えない範囲、通常は、250℃を超えない範囲となるものが好ましい。例えば、1, 2-ジオール型などの、二以上のヒドロキシ基が結合に関与するものなどが、より好適に利用可能である。

【0030】これら金属微粒子表面を被覆する化合物、例えば、アミン、チオール、アルコール類の含有量は、用いる化合物の分子量、金属微粒子の平均粒子径、比重にもよるが、例えば、金属微粒子100質量部当たり、1～60質量部、好ましくは、5～30質量部の範囲で含有する組成とすることが、一般に好ましい。

【0031】加えて、本発明の合金形成用金属粒子組成物は、焼結・合金化には必要としないものの、その保管、取り扱いの際、含有される金属微粒子の飛散を防止する目的で、前記各金属微粒子を分散させ、飛散防止用の分散媒体として、沸点が300℃以下の有機媒体、通常は、沸点が250℃以下の有機媒体を含有させる。すなわち、焼結・合金化の際には、かかる有機媒体は、速やかに蒸発、除去することが必要となるので、その沸点は、高くとも、300℃を超えない範囲、より好ましくは、250℃以下であり、保管中に蒸発乾固することを回避するため、60℃以上の範囲、望ましくは、100℃以上の範囲に選択する。例えば、金属微粒子表面の被覆に利用される、上記の孤立電子対を有する基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物をかかる目的の有機媒体として利用することもできる。また、上記の孤立電子対を有する基として、窒素、酸素、イオウ原子を含む基を有する化合物を溶出することがない限り、そのハンドリング性の面を考慮すると、室温付近では容易に蒸散することのない、比較的に高沸点な非極性溶剤あるいは低極性溶剤、例えば、テルピネオール、ミネラルスピリット、キシレン、トルエンなども好適に用いられる。

【0032】加えて、目的とする合金が、合金を構成する複数種の金属元素に加えて、微量成分として、非金属元素一種以上を含有する際には、金属粒子組成物中には、前記非金属元素成分用の構成要素として、その非金属元素を主成分とする粒子を含有する構成とする。より具体的な例として、前記合金中には、炭素あるいはケイ素が、微量成分の非金属元素の一つとして含有される際には、金属粒子組成物は、かかる炭素またはケイ素を主成分とする粒子として、平均粒径が100nmを超えない炭素微粉末あるいはケイ素微粉末を含有することが好ましい。すなわち、このような非金属元素を主成分とする粒子を含有する構成とする場合にも、非金属元素を主成分とする粒子の平均粒子径は、主な成分である、金属微粒子の平均粒子径と同程度、大きくとも、平均粒径が100nmを超えない範囲に選択することが好ましい。

【0033】更には、目的とする合金の成形体は、金属

材料部分に加えて、非金属材料を成形体の構成要素として含有させることもできる。より具体的には、補強剤などの用途として、グラファイト炭素繊維、セラミック繊維、微粒子などをも構成要素として含有させることができる。その際には、金属粒子組成物は、前記合金の成形体における構成要素となる非金属材料として、金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物、金属硫化物、ならびに金属塩からなる群から選択されるセラミック材料微粒子一種以上をさらに含む構成とする。例えば、前記セラミック材料は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、インジウム、錫、アンチモン、テルル、鉛、ビスマスからなる金属元素の群から選択される金属の、金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物、金属硫化物、ならびに金属塩から選択することができる。通常、前記金属酸化物、金属塩化物、金属臭化物、金属硫化物、ならびに金属塩のうち、水溶解性を示さないものを選択して用いることが好ましい。

【0034】上記の構成を有する本発明の合金形成用金属粒子組成物は、粉末冶金法を利用する合金形成法、特に、プレミックス法、あるいは、母合金粉末法を利用した合金形成法に好適であり、下記する種々の合金成形体の製造に応用することが可能である。

【0035】鉄系合金、具体的には、鉄を主成分とし、炭素、銅、ニッケルなどを添加した合金に利用でき、例えば、自動車、電機機器、事務機などの分野における機械部品の粉末冶金法を利用する合金成形体に適用可能である。また、ステンレス鋼合金、具体的には、鉄を主成分とし、クロム、ニッケルを副次的成分とし、さらに少量の炭素が添加されている合金に利用でき、例えば、化学工業、電気および機械工業、さらには、化学繊維、製紙、食品、石油、染色などの工業、建築、家庭台所用などの各分野で、耐錆性、耐腐食性を要する各種部材のうち、粉末冶金法を利用する合金成形体が利用可能な範囲に適用可能である。

【0036】また、銅系合金は、銅を主成分とし、添加される他の金属成分により、種々な特性を発揮するものであり、例えば、銅-錫、銅-亜鉛は、焼結含油軸受材料、銅-タングステンは、接点用材料、銅-錫、銅-錫-ニッケルは、集電用材料、また、銅-錫、銅-亜鉛は、摩擦材料として利用される。これら種々の特性を有する銅系合金のうち、用途・形状などの観点から、粉末冶金法を利用する合金成形体が利用可能な範囲に適用可能である。

【0037】さらには、アルミニウム系合金も、アルミニウムを主成分とし、添加される他の金属成分により、種々な特性を発揮するものであり、一例を示すと、アルミニウム-ケイ素、アルミニウム-マグネシウム、アル

ミニウム-マグネシウム-リチウムは、軽量性を維持しつつ、機械強度、耐熱性、耐腐食性に優れた材料である。これら種々の特性を有するアルミニウム系合金のうち、用途・形状などの観点から、粉末冶金法を利用する合金成形体が利用可能な範囲に適用可能である。

【0038】チタン合金類と総称される、チタンにアルミニウム、バナジウムを配合した合金は、比較的到低比重でありながら、耐腐食性、機械的特性に優れ、従来、ステンレス鋼が利用されている分野のうち、軽量化を図りつつ、より高い耐腐食性を要求する際、その利用が検討されるものである。この分野においても、用途・形状などの観点から、粉末冶金法を利用する合金成形体が利用可能な範囲に適用可能である。

【0039】更には、クロムあるいはニッケルを主成分とし、コバルト、チタン、タングステンなどを添加した合金は、高温下においても、十分な耐酸化性、強度を示すものとなり、その特性から、超（耐熱）合金とも称され、例えば、航空機エンジン、タービン型過給機、ガスタービン翼などの、耐熱性を要求される部位に利用される。この分野においても、用途・形状などの観点から、粉末冶金法を利用する合金成形体が利用可能な範囲に適用可能である。

【0040】上記する多種な適用に対応して、本発明の金属粒子組成物では、例えば、前記合金は、それを構成する複数種の金属元素に、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、銀、インジウム、錫、アンチモン、金、鉛のうちから選択される二種以上の金属元素を含み、金属粒子組成物中に含有される、微細な平均粒径の金属微粒子として、それぞれ、前記する一群の金属元素のうち、選択された二種以上の金属元素について、それぞれ、その金属元素からなる金属微粒子を、所望の比率で含有する金属粒子組成物とする。なお、得られる合金は、焼結・合金化を行う工程の加熱温度と比較して、その融解温度が有意に高くなるものである際、本発明の効果が真に発揮される。

【0041】用いる金属粒子組成物の組成を、目的とする合金成形体の組成、構成に応じて適宜選択した上で、下記する工程で、合金成形体を作製することができる。まず、前記金属粒子組成物中に、上述する補強剤、潤滑剤成分などをその場で加える際には、必要に応じて、用いるセラミック繊維などの付加的な材料を添加混合してなる混合物を調製する工程を設ける。次いで、前記混合物を加圧成形により、成形体を形成する工程後、得られる成形体を加熱処理して、前記混合物中に含有される金属粒子相互の焼結合金化を行う工程とする。この焼結合金化の工程において、残留している有機媒体を速やかに蒸散させるため、加熱処理温度は、前記金属粒子組成物に含まれる分散媒体の有機媒体の沸点以上に選択することが好ましい。

【0042】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。これら実施例は、本発明の最良の実施の形態の一例ではあるものの、本発明はこれら実施例により限定を受けるものではない。

【0043】（実施例1）ガス中蒸発法を用いて、鉄、クロム、ニッケルの三種の金属の超微粒子が分散されている金属微粒子の混合分散液を調製する。出発原料として、粒形状の高純度の金属小塊について、予め、その表面酸化皮膜の除去処理を施し、乾燥したものを利用する。前記粒形状の高純度の金属小塊を、鉄74質量部、クロム18質量部、ニッケル8質量部の比率の混合物とし、密閉装置内において、装置内圧力を 10^{-6} Torr以下に排気減圧しつつ、混合物を加熱して、金属蒸気を発生させる。前記密閉装置内において、金属蒸気発生部の下流、排気装置の方向に設けられている回収室において、アルゴンガスとオクチルアミンの蒸気の混合気体と金属蒸気と接触・混合する。この回収室内では、金属蒸気は、混合気体と接した際、温度低下し、その結果、凝集して、微粒子核を生成する。この微粒子核を中心に、金属蒸気の凝集も更に進むものの、共存するオクチルアミンの蒸気も、この微粒子を核として、その表面に吸着、凝結を起こす。表面にオクチルアミンが付着して、微粒子表面全体を被覆すると、それ以上、金属蒸気の凝集による粒子径の増大は起こらず、オクチルアミンの凝集のみが継続して進む。

【0044】回収室内に設置されている冷却板上に、オクチルアミンの蒸気が凝結し、液滴を生じるとともに、表面がオクチルアミンで覆われた金属超微粒子も捕集される。すなわち、オクチルアミンに、その表面上のオクチルアミンが配位的な結合により被覆分子層を形成している金属超微粒子が分散されている、コロイド状の金属超微粒子が分散媒体のオクチルアミン中に分散する液として、冷却板上に捕集される。この金属超微粒子の分散液は、鉄、クロム、ニッケルの三種の金属の超微粒子が均一に混合されたものとなっている。

【0045】以上の調製方法で作製される金属超微粒子の混合分散液は、個々の超微粒子は、若干の組成に変動はあるものの、相当部分は、三種の金属を含有する合金超微粒子、また一部は、前記三種の各金属からなる金属超微粒子となり、全体の平均組成は、上記仕込み組成に準じたものとなる。すなわち、作製されるこの金属超微粒子の混合分散液は、鉄74質量部、クロム18質量部、ニッケル8質量部の平均組成比率の混合物となっている。一方、作製されるこの金属超微粒子自体の粒子径は、含有される金属種類、組成差により、若干の分布を有するものの、その平均粒子径は7 nmと評価された。

【0046】この平均粒子径7 nmの合金超微粒子の混合物に、合金超微粒子自体の重量100質量部当たり、平均粒子径100 nmの炭素粉末0.1質量部を添加

し、均一に攪拌混合して、金属粒子組成物に調製する。母合金粉末法用のこの金属粒子組成物を、型を用いて圧粉成形し、得られる成形体を、不活性雰囲気中において、600℃で、4時間加熱処理し、金属粒子の焼結・合金化を行う。この処理により、目的の外形状に成形され、炭素添加ステンレス合金成形体が形成される。得られるステンレス合金中の炭素含有率は、0.1質量%であり、また、耐腐食性は、その合金組成に相当する優れたものであった。

10 【0047】（実施例2）プレミックス法による合金形成に利用する、金属粒子組成物を下記の手順で調製する。上記、実施例1に記載するガス中蒸発法に準じて作製した、その表面にアミン化合物であるオクチルアミンの分子層で被覆がなされている平均粒子径10 nm以下の金属超微粒子を主原料とし、目標合金組成に応じて、複数種の金属超微粒子を、相当する比率で含有する金属粒子組成物とする。

20 【0048】本実施例では、平均粒子径10 nmの銅超微粒子70質量部、平均粒子径10 nmの錫超微粒子10質量部、平均粒子径8 nmの鉛超微粒子10質量部、平均粒子径6 nmの鉄超微粒子5質量部に、さらに、平均粒子径100 nmの炭素粉末5質量部を添加し、均一に混合して金属粒子組成物に調製する。プレミックス法用のこの金属粒子組成物を、型を用いて圧粉成形し、得られる成形体を、不活性雰囲気中において、600℃で、6時間加熱処理し、金属粒子の焼結・合金化を行う。この処理により、目的の外形状に成形され、炭素添加銅系合金成形体が形成される。得られる銅系合金中の炭素含有率は、8質量%であり、また、その合金組成に相当する優れた耐摩耗性、耐熱性を示す。加えて、摩擦係数も大きく、使用に伴い摩耗が進んだ際にも、その摩擦係数の変動が少なく、安定している利点を有し、摩擦材料として有用な銅系合金成形体が得られた。

30 【0049】（実施例3）ガス中蒸発法を用いて、鉄、クロム、ニッケルの三種の金属の超微粒子が分散されている金属微粒子の混合分散液を調製する。出発原料として、粒形状の高純度の金属小塊について、予め、その表面酸化皮膜の除去処理を施し、乾燥したものを利用する。前記粒形状の高純度の金属小塊を、鉄74質量部、クロム18質量部、ニッケル8質量部の比率の混合物とし、密閉装置内において、装置内圧力を 10^{-6} Torr以下に排気減圧しつつ、混合物を加熱して、金属蒸気を発生させる。前記密閉装置内において、金属蒸気発生部の下流、排気装置の方向に設けられている回収室において、アルゴンガスとエチレングリコールの蒸気の混合気体と金属蒸気と接触・混合する。この回収室内では、金属蒸気は、混合気体と接した際、温度低下し、その結果、凝集して、微粒子核を生成する。この微粒子核を中心に、金属蒸気の凝集も更に進むものの、共存するエチレングリコールの蒸気も、この微粒子を核として、その

表面に吸着、凝結を起こす。表面にエチレングリコールが付着して、微粒子表面全体を被覆すると、それ以上、金属蒸気の凝集による粒子径の増大は起こらず、エチレングリコールの凝集のみが継続して進む。

【0050】回収室内に設置されている冷却板上に、エチレングリコールの蒸気が凝結し、液滴を生じるとともに、表面がエチレングリコールで覆われた金属超微粒子も捕集される。すなわち、エチレングリコールに、その表面上のエチレングリコールが配位的な結合により被覆分子層を形成している金属超微粒子が分散されている、コロイド状の金属超微粒子が分散媒体のエチレングリコール中に分散する液として、冷却板上に捕集される。この金属超微粒子の分散液は、鉄、クロム、ニッケルの三種の金属の超微粒子が均一に混合されたものとなっている。

【0051】以上の調製方法で作製される金属超微粒子の混合分散液は、個々の超微粒子は、若干の組成に変動はあるものの、相当部分は、三種の金属を含有する合金超微粒子、また一部は、前記三種の各金属からなる金属超微粒子となり、全体の平均組成は、上記仕込み組成に準じたものとなる。すなわち、作製されるこの金属超微粒子の混合分散液は、鉄74質量部、クロム18質量部、ニッケル8質量部の平均組成比率の混合物となっている。一方、作製されるこの金属超微粒子自体の粒子径は、含有される金属種類、組成差により、若干の分布を有するものの、その平均粒子径は9nmと評価された。

【0052】この平均粒子径9nmの合金超微粒子の混合物に、合金超微粒子自体の重量100質量部当たり、平均粒子径100nmの炭素粉末0.1質量部を添加し、均一に攪拌混合して、金属粒子組成物に調製する。母合金粉末法用のこの金属粒子組成物を、型を用いて圧粉成形し、得られる成形体を、不活性雰囲気中において、600℃で、4時間加熱処理し、金属粒子の焼結・合金化を行う。この処理により、目的の外形形状に成形され、炭素添加ステンレス合金成形体が形成される。得られるステンレス合金中の炭素含有率は、0.1質量%であり、また、耐腐食性は、その合金組成に相当する優れたものであった。

【0053】(実施例4)ガス中蒸発法を用いて、鉄、クロム、ニッケルの三種の金属の超微粒子が分散されている金属微粒子の混合分散液を調製する。出発原料として、粒形状の高純度の金属小塊について、予め、その表面酸化皮膜の除去処理を施し、乾燥したものを利用する。前記粒形状の高純度の金属小塊を、鉄74質量部、クロム18質量部、ニッケル8質量部の比率の混合物とし、密閉装置内において、装置内圧力を 10^{-6} Torr以下に排気減圧しつつ、混合物を加熱して、金属蒸気を発生させる。前記密閉装置内において、金属蒸気発生部の下流、排気装置の方向に設けられている回収室において、アルゴンガスとオクタデカンチオール蒸気の混

合気体と金属蒸気と接触・混合する。この回収室内では、金属蒸気は、混合気体と接した際、温度低下し、その結果、凝集して、微粒子核を生成する。この微粒子核を中心に、金属蒸気の凝集も更に進むものの、共存するオクタデカンチオールの蒸気も、この微粒子を核として、その表面に吸着、凝結を起こす。表面にオクタデカンチオールが付着して、微粒子表面全体を被覆すると、それ以上、金属蒸気の凝集による粒子径の増大は起こらず、オクタデカンチオールの凝集のみが継続して進む。

【0054】回収室内に設置されている冷却板上に、オクタデカンチオールの蒸気が凝結し、液滴を生じるとともに、表面がオクタデカンチオールで覆われた金属超微粒子も捕集される。すなわち、オクタデカンチオールに、その表面上のオクタデカンチオールが配位的な結合により被覆分子層を形成している金属超微粒子が分散されている、コロイド状の金属超微粒子が分散媒体のオクタデカンチオール中に分散する液として、冷却板上に捕集される。この金属超微粒子の分散液は、鉄、クロム、ニッケルの三種の金属の超微粒子が均一に混合されたものとなっている。

【0055】以上の調製方法で作製される金属超微粒子の混合分散液は、個々の超微粒子は、若干の組成に変動はあるものの、相当部分は、三種の金属を含有する合金超微粒子、また一部は、前記三種の各金属からなる金属超微粒子となり、全体の平均組成は、上記仕込み組成に準じたものとなる。すなわち、作製されるこの金属超微粒子の混合分散液は、鉄74質量部、クロム18質量部、ニッケル8質量部の平均組成比率の混合物となっている。一方、作製されるこの金属超微粒子自体の粒子径は、含有される金属種類、組成差により、若干の分布を有するものの、その平均粒子径は8nmと評価された。

【0056】この平均粒子径8nmの合金超微粒子の混合物に、合金超微粒子自体の重量100質量部当たり、平均粒子径100nmの炭素粉末0.1質量部を添加し、均一に攪拌混合して、金属粒子組成物に調製する。母合金粉末法用のこの金属粒子組成物を、型を用いて圧粉成形し、得られる成形体を、不活性雰囲気中において、600℃で、4時間加熱処理し、金属粒子の焼結・合金化を行う。この処理により、目的の外形形状に成形され、炭素添加ステンレス合金成形体が形成される。得られるステンレス合金中の炭素含有率は、0.1質量%であり、また、耐腐食性は、その合金組成に相当する優れたものであった。

【0057】

【発明の効果】本発明の合金形成用金属粒子組成物は、二種以上の金属元素から構成される合金の成形体の形成に利用される金属粒子組成物として、原材料となる、極めて粒子径の小さな金属微粒子を含有させる際、前記する金属元素に対して、配位的な結合により分子間結合を形成する化合物を用いて、予め金属微粒子表面を被覆す

る分子層を設けたものを利用し、また、これら金属微粒子自体の平均粒子径は1～100nmの範囲に選択される微細な平均粒径の金属微粒子を選択し、実用上、金属粒子組成物を保存可能な性状とするため、各金属微粒子を分散させ、飛散防止用の分散媒体として、沸点が300℃以下の有機媒体、好ましくは250℃以下の有機媒体を含有している金属粒子組成物とすることで、金属微粒子表面を被覆する分子層を設け、その金属表面が直接接触することを防止すると、凝集体形成が効果的に抑制でき、加えて、金属微粒子表面上、反応性がより高い部位に選択的に前記被覆分子が位置し、結果的に、その

後、室温程度の温度では、酸素などの反応種に被覆する分子層を設けた表面を曝した際にも、最早、自然酸化膜形成などの反応の進行は実質的に起こらないものとなる。従って、かかる構成の金属粒子組成物とすると、凝集体形成、自然酸化をともに回避でき、また長期間にわたり、調製当初の品質を維持可能となる利点を有する。また、その後、合金成形体を作製する際には、極めて粒子径の小さな金属微粒子自体の特長である、焼結・合金化処理を比較的に低温で実施できる利点が高い再現性で発揮される。

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 英之

茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ
リマ化成株式会社筑波研究所内

(72)発明者 松葉 頼重

茨城県つくば市東光台5丁目9番の3 ハ
リマ化成株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 4K018 AA02 AA03 AA06 AA07 AA10
AA13 AA14 AA24 AA40 AB07
AB10 AC01 BC13 BC29 DA03
KA01 KA03 KA05 KA12 KA34
KA35